

学校编码: 10384
学号: 20520081151733

分类号_____密级_____
UDC_____

廈門大學

硕 士 学 位 论 文

掺杂型硅酸盐正极材料的合成、结构
与电化学性能研究

Synthesis, Structures and Electrochemical Performances
of Doped Orthosilicate Cathode Materials

王琳

指导教师姓名: 杨勇 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2011 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池简介	1
1.2 锂离子电池的工作原理及特点	2
1.3 锂离子电池的电极材料及电解质	4
1.3.1 负极材料.....	4
1.3.2 电解液.....	6
1.3.3 正极材料	7
1.3.3.1 层状氧化物.....	8
1.3.3.2 尖晶石锂锰氧化物.....	10
1.3.3.3 聚阴离子型化合物.....	11
1.4 聚阴离子型锂离子电池正极材料的研究进展	12
1.4.1 橄榄石型 LiMPO_4	12
1.4.2 正交结构 Li_2MSiO_4	14
1.4.2.1 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	14
1.4.2.2 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	16
1.4.2.3 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$	17
1.4.2.4 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$	19
1.5 本文的研究目的和主要内容	20
参考文献	21
第二章 实验与仪器方法	30
2.1 主要化学试剂	30
2.2 正极材料合成	30
2.3 仪器与方法	30
2.3.1 惰性气氛保护下的合成装置.....	30
2.3.2 X-射线粉末晶体衍射技术 (XRD)	31

2.3.3 碳含量分析	31
2.3.4 扫描电子显微技术(SEM)	32
2.4 电极材料电化学性能的测定	32
2.4.1 电极制备	32
2.4.2 电池的组装	33
2.4.3 充放电测试	34
2.4.4 循环伏安技术(CV).....	34
2.4.5 电化学阻抗技术(EIS)	34
参考文献	35
第三章 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ 的合成, 结构和电化学性能	36
3.1 材料合成	36
3.2 结构分析	37
3.3 SEM 形貌分析.....	41
3.4 电化学性能表征	43
3.4.1 充放电测试	43
3.4.2 循环伏安测试.....	48
3.4.3 电化学交流阻抗测试	50
3.5 本章小结	52
参考文献	53
第四章 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ 的合成, 结构和电化学性能	55
4.1 材料的合成.....	56
4.2 结构分析	57
4.3 SEM 表征.....	61
4.4 电化学性能表征	63
4.4.1 充放电测试	63
4.4.2 循环伏安测试.....	70
4.5 本章小结	72
参考文献	73
第五章 论文总结	75

攻读硕士学位期间发表的文章	77
---------------------	----

致谢	78
----------	----

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Lithium ion battery history in brief	1
1.2 Working principle and characteristics of lithium ion battery	2
1.3 Electrode materials and electrolyte for lithium ion batteries	4
1.3.1 Anode materials	4
1.3.2 Electrolyte	6
1.3.3 Cathode materials.....	7
1.3.3.1 Layered oxide materials.....	8
1.3.3.2 Spinel lithium manganese oxide	10
1.3.3.3 Poly-anion cathode materials.....	11
1.4 Progress in poly-anion cathode materials.....	12
1.4.1 Olivine type LiMPO_4	12
1.4.2 Orthorhombic Li_2MSiO_4	14
1.4.2.1 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	14
1.4.2.2 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	16
1.4.2.3 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$	17
1.4.2.4 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$	19
1.5 Objectives and thesis structure.....	20
References	21
Chapter 2 Experiments, instruments and methods.....	30
2.1 Reagents and materials.....	30
2.2 Synthesis of electrode materials.....	30
2.3 Instruments and methods.....	30
2.3.1 Tube oven under Ar_2 flow	30
2.3.2 X-ray Diffraction (XRD)	31

2.3.3 Analysis of carbon content.....	31
2.3.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)	32
2.4 Electrochemical performance tests of electrode materials.....	32
2.4.1 Electrode preparation	32
2.4.2 Assembly of coin cells	33
2.4.3 Charge-discharge tests	34
2.4.4 Cyclic Voltammetry (CV)	34
2.4.5 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).....	34
References	35
Chapter 3 Synthesis, structures and electrochemical performances of	
$\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$	36
3.1 Synthesis.....	36
3.2 Structure analysis.....	37
3.3 Morphology	41
3.4 Electrochemical characterization	43
3.4.1 Charge-discharge process	43
3.4.2 Cyclic Voltammetry	48
3.4.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy	50
3.5 Summary.....	52
References	53
Chapter 4 Synthesis, structures and electrochemical performances of	
$\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4/\text{C}$.....	55
4.1 Synthesis.....	56
4.2 Structure analysis.....	57
4.3 Morphology	61
4.4 Electrochemical characterization	63
4.4.1 Charge-discharge process	63
4.4.2 Cyclic Voltammetry	70

4.5 Summary.....	72
References	73
Chapter 5 Conclusions and prospects.....	75
Publications	77
Acknowledgments	78

厦门大学博士论文摘要库

摘要

随着新能源的开发利用和电子信息技术的不断发展,人们对便携式能源的需求急剧增长,对锂离子二次电池的性能要求也越来越高。正硅酸盐类材料

(Li_2MSiO_4),在形式上允许 2 个 Li^+ 可逆脱嵌,理论容量达 330 mAhg^{-1} ,并且由四面体 SiO_4 构成的骨架使其具有稳定的结构,良好的热稳定性和安全性,外加上资源丰富环境友好,很有潜力发展为新一代锂离子电池正极材料。

本文采用水热辅助溶胶凝胶法合成了 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$) 和 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$) 系列正极材料,并采用球磨包碳的方法实现了系列材料与碳纳米管的复合。X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 表征复合材料的结构与形貌。用循环伏安技术 (CV),交流阻抗技术 (EIS),充放电实验测试材料的电化学性能,并与 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 材料进行了结构与电化学性能的比较。主要研究结果如下:

1 通过水热辅助溶胶凝胶法合成 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x=0.1, 0.3, 0.5$) 系列材料, XRD 以及晶胞参数计算结果表明,当 $x \leq 0.3$ 时,可能形成固溶体结构,与 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 同构都为正交晶系 $\text{Pmn}2_1$ 空间群;但是当 $x \geq 0.5$ 时,则为 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 与 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的两相混合物。

2 Co 的加入可以有效的提高 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 的放电容量, 10 mA g^{-1} 电流密度下,放电容量从 70 mAhg^{-1} ($\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$) 提高至 105 mAhg^{-1} ($\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4/\text{C}$); 在较大电流密度下 (50 mA g^{-1}), $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 的首圈放电容量相对于小电流密度 (10 mA g^{-1}) 衰减了 55.6%, 而 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4/\text{C}$ 放电容量仅仅减少了 26%, 说明 Co 的掺入可以大大提高 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 的倍率性能。但是系列材料的循环性能并没有明显的改善。

3 循环伏安 (CV) 测试结果表明, Co 的掺入可以有效降低充电过程中的极化,有利于 Li^+ 的脱出;通过交流阻抗 (EIS) 的实验结果发现,随着 Co 的加入,代表传荷阻抗的半圆逐渐减小,并于 $x=0.3$ 时达到最小。以上结果都证明了 Co 的掺入可以有效提高 Li^+ 的脱嵌和迁移能力。

4 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4$ 可以在我们实验过程中设定的 Fe、Mn、Co 配比

($x=0.1$ 、 0.2 、 0.3) 范围内形成固溶体结构, 都为正交晶系 $Pmn2_1$ 空间群, 与 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 同构。

5 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 在 10 mA g^{-1} 的电流密度下首圈放电容量为 110 mAh g^{-1} , 随着 Mn 、 Co 部分取代 Fe , $\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ 的放电容量都出现了减少, 并且材料的循环稳定性也随着 Mn 含量的增多而变差, 这可以归因于 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应。

6 通过充放电实验及循环伏安曲线测试比较发现, $\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ 系列材料随着 Mn 含量的增加, 充电平台相对于 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 都有所上升, 而放电平台却逐渐降低, 即充放电过程的极化增大, 推测其原因可能是 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 固有的电导率较低, 取代导致 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ 系列材料电荷、离子的迁移变得困难, 并且合成中考虑 Co^{2+} 在高温下对 C 的敏感性, 无法实现原位碳包覆来控制粒径并均匀分散作为导电剂的碳, 影响了材料的性能。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$; $\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4$

Abstract

With the exploitation of new energy sources and rapid development of electronic technology, the need for portable power sources has increased dramatically and the requirements for Li-ion battery with excellent performances become priority. Orthosilicates(Li_2MSiO_4) as one kind of poly-anion materials allow two lithium-exchange and have theoretical capacity as high as 330 mAhg^{-1} . The SiO_4 helps to stabilize the framework、improve the thermal stability and safety of these materials. The elements are all naturally abundant and not expensive which make them promising candidates of cathode materials for new generation.

$\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x=0.1$ 、 0.3 、 0.5) and $\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4$ ($x=0.1$ 、 0.2 、 0.3) have been successfully prepared through hydrothermal assisted sol-gel process and ball-milling method. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) are used to identify the structure and morphology. The electrochemical performances of these materials have been tested by Cyclic voltammetry(CV)、EIS and charge-discharge process. We also make a comparison with $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ in structure and electrochemical properties. The main results are summarized as follows:

1 X-Ray diffraction and calculations of space parameters of $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ show that solid solutions can be achieved with the same space group of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ($\text{Pmn}2_1$) when $x \leq 0.3$, but when $x \geq 0.5$, it become the admixture of $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$.

2 The initial discharge capacity of $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4/\text{C}$ greatly increases to 105 mAhg^{-1} from 70 mAhg^{-1} of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ when we replace Mn partially with Co; At relatively bigger current density of 50 mA g^{-1} , $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ can only hold 44% of the capacity gets at 10 mA g^{-1} , but the decay of $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4$ is 26% when we increase current density from 10 mA g^{-1} to 50 mA g^{-1} . All the results above tell that Co can improve the rate performances of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$.

3 Cyclic voltammetry(CV) curves show that the replacement of Mn with Co can

reduce the polarization, making the extraction reaction of Li^+ much easier; In the meantime, EIS can get the results that the charge transfer resistances decrease when we add Co and reach the minimum when $x=0.3$. From both results we may get the conclusions that Co can enhance the insert-extract ability of Li^+ . But no result of improving the cycling performances is obtained yet.

4 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4$ solid solutions can be obtained with the same structure and same space group of $\text{Pmn}2_1$ as $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ when $x=0.1$ 、 0.2 、 0.3 .

5 The initial discharge capacity of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ is 110 mAhg^{-1} , but when we replace some Fe with Mn and Co, the capacities decrease and cycling performances become worse due to the Jahn-Teller effect of Mn^{3+} .

6 The charge-discharge performances and CV curves of $\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ show higher charge voltages and lower discharge voltages compared with that of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, in other words the replacement of Fe with Mn and Co results in bigger polarizations. It suggests that since $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ has relatively smaller electronic conductivity compared with that of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, so the more the amount of Mn added, the more difficult for electron transfer, which may results in bad electrochemical performances of the doped silicate materials.

Key words: Li-ion battery; cathode; $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$; $\text{Li}_2\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_x\text{Fe}_{0.9-x}\text{SiO}_4$

第一章 绪论

1.1 锂离子电池简介

随着信息技术的发展,笔记本电脑、手机等便携式电器的普及化,锂离子电池由于其大的比能量,小的自放电,长的循环寿命,友好的环境等优点在人们的日常生活中扮演着越来越重要的角色。能源危机、环境污染日渐严峻,对新的清洁能源的要求与日俱增,而锂离子电池的出现和发展正满足了人们对绿色能源的需求。随着对价格、容量、安全性能的不断改善和提高,锂离子电池也必将在电动汽车、国防、军事等多方面展现出广阔的应用前景^[1]。

锂离子电池是 20 世纪 90 年代在锂金属二次电池的基础上发展起来的一种锂离子嵌入式电池。20 世纪 70 年代 M.S. Whittingham 提出了以金属锂为负极, TiS_2 为正极的锂金属二次电池^[2]。 TiS_2 为层状结构,同时具备了可充锂离子电池正极材料所需要具备良好的电子电导和离子电导,是一种性能较好的二次锂电池正极材料。但是该电池采用金属锂作负极,在充放电过程中,充电反应析出锂,放电反应中溶解锂,容易形成树枝状的锂枝晶,穿透隔膜,造成安全问题,所以当时提出的以金属锂为负极的锂二次电池尚无法实现产业化。

在发现锂金属负极枝晶问题后,围绕如何解决锂二次电池安全性问题,科学工作者们进行了坚持不懈的研究。20 世纪 80 年代末 90 年代初,提出以两种不同嵌入化合物为正负极的“摇椅式”电池概念,并且发现过渡金属氧化物和碳材料可以作为可逆的锂离子嵌入脱出材料^[3-5],这就是我们今天所说的锂离子电池。1980 年 Goodenough 等提出以 LiCoO_2 作为锂二次电池的正极材料^[4],1985 年发现碳材料可以作为锂二次电池的负极材料,1991 年日本 Sony 公司第一次成功地推出了商品化的锂离子电池^[6],并且日本现在依旧占据 90% 的锂电池市场。该电池采用的就是 LiCoO_2/C 正/负极体系,它的出现称得上是二次电池历史上的里程碑,从此,锂离子电池真正进入了人们的生活。这种电池采用能使锂离子嵌入和脱出的碳材料代替锂金属作负极,使锂离子在正负极的脱嵌反应代替了锂电极上的沉积和溶解反应,防止了枝晶的形成,安全性大大提高; LiCoO_2 作正极材料,电池放电平台高达 3.6 V (是镉-镍,镍-氢电池的三倍),体积小(比镍-氢电池小

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库